

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) PATENT APPLICATION PUBLICATION GAZETTE (A)

(19) Patent Office of Japan (JP)

(11) Patent Publication No.:

62 - 88267

(43) Publication Date: 4/22/1987

| (51) Int. Cl. ⁵ | Ind. Mark | Processing No. |
|----------------------------|-----------|----------------|
| H 01 M | 4 / 42 | 2117 - 5H |
| | 10 / 24 | 8424 - 5H |

Examination Status: Unexamined; Number of Claims: 1 (3 Total Pages)

(54) Title of Invention: Sealed Alkaline Manganese Secondary Battery Cell

(21) Application No.: 60 - 229108

(22) Application Date: 10/15/1985

(72) Inventor: Masatsugu Kondo

Matsushita Electric Industry Co., Ltd.

1006 Ohaza Kadoma, Kadoma-shi

(72) Inventor: Kazuhiro Imazawa

Matsushita Electric Industry Co., Ltd.

1006 Ohaza Kadoma, Kadoma-shi

(72) Inventor: Tadashi Sawai

Matsushita Electric Industry Co., Ltd.

1006 Ohaza Kadoma, Kadoma-shi

(71) Applicant: Matsushita Electric Industry Co., Ltd.

1006 Ohaza Kadoma, Kadoma-shi

(74) Representative: Toshio Nakao, Patent Attorney, and 1 other

SPECIFICATIONS

1. Title of Invention

Sealed Alkaline Manganese Secondary Battery Cell

2. Scope of Claims

A sealed alkaline manganese secondary battery cell wherein manganese dioxide is the active material for the positive electrode, zinc is the active material for the negative electrode, and an alkaline aqueous solution is the electrolyte; and wherein zinc oxide is mixed in the zinc of the active material for the negative electrode, and the mixture volume thereof is within the range of 10 to 100 parts by weight to the 100 parts by weight of zinc.

3. Detailed Description of Invention

Field of Industrial Use

The present invention is related to a sealed alkaline manganese secondary battery cell.

Prior Art

Currently, sealed alkaline manganese battery cells are being tested for use as secondary battery cells. In the past, these types of sealed secondary batteries suffered from moisture decomposition when charged over a long period at a constant voltage, or more specifically when undergoing so-called durability testing. Oxygen gas from the positive electrode would cause hydrogen gas to be generated by the negative electrode.

Issue Addressed By Invention

The generation of these gases causes the battery to expand, in serious cases causing the battery to split open. As such sealed alkaline manganese battery cells have not been widely used as secondary batteries.

The present invention suppresses the generation of hydrogen gases, which account for nearly 70% of the gases generated in the battery, and as such inhibits the expansion of the battery to provide a sealed alkaline manganese secondary battery cell with strong pressure resistant properties.

Measure Taken To Address Issue

In order to address the issues stated above, the present invention mixes zinc oxide in the zinc of the active material for the negative electrode, at a mixture volume within the range of 10 to 100 parts by weight to the 100 parts by weight of zinc.

Effect

The mixing in of the zinc oxide to the zinc active material of the negative electrode within the aforementioned range prevents the generation hydrogen gases during over-charging, and provides a sealed alkaline manganese secondary battery cell with strong pressure resistant properties.

We will explain an example embodiment of the present invention using the drawing contained hereunder.

The drawing illustrates a cross sectional view of a button shaped sealed alkaline manganese secondary battery cell under the present invention. This example embodiment employed a battery with a diameter of 11.6 mm and a height of 3.0 mm.

In the drawing 1 represents the positive electrode case, 2 represents the positive electrode, 3 represents the positive electrode ring, 4 represents the separator, 5 represents the material permeated with electrolyte, 6 represents the seal ring, and 7 represents the negative electrode of the present invention. The active material of the negative electrode is a mixture of zinc and zinc oxide. In addition, 8 represents the seal plate contained inside the negative electrode.

Hereunder we shall discuss the results of comparison tests conducted on the battery cell of the present invention and prior art battery cells. The tests were conducted on a negative electrode containing the volume of zinc oxide set forth in Table 1.

Table 1

| Battery Cell | A | B | C | D | E |
|--|---|---|----|-----|-----|
| Parts By Weight Of Zinc Oxide To 100 Parts By Weight Zinc | 0 | 5 | 10 | 100 | 120 |

Here battery cell A is the prior art battery cell. We conducted durability tests using battery cells A through E, and the volume of battery expansion is represented in units of mm in Table 2.

Table 2

| Test Conditions | 1.90 V, 25 °C Pressure Proof Test | | | | | 1.75 V, 25 °C Durability Proof Test | | | | |
|-----------------|-----------------------------------|-------|-------|---|---|-------------------------------------|---|---|---|---|
| Battery Cell | A | B | C | D | E | A | B | C | D | E |
| Test Time | | | | | | | | | | |
| 500 hours | + 0.05 | o | o | o | o | o | o | o | o | o |
| 1000 hours | + 0.15 | o | o | o | o | o | o | o | o | o |
| 1500 hours | + 0.20 | +0.03 | o | o | o | o | o | o | o | o |
| 2000 hours | + 0.25 | +0.07 | o | o | o | + 0.03 | o | o | o | o |
| 2500 hours | + 0.40 | +0.13 | +0.02 | o | o | + 0.05 | o | o | o | o |

As clearly shown in Table 2, the expansion suffered by a battery cell is dependant on the voltage applied thereto, but in general the standard required in the pressure resistance tests conducted on these types secondary batteries is 2000 hours at 1.75 to 1.90 V. In light of this, battery cell A of prior art, and battery cell B which contained 5 parts by weight zinc oxide to 100 parts by weight zinc, both suffered from expansion in fewer than 2000 hours. An examination of these battery cells showed that battery cell A produced oxygen gas to hydrogen gas at a ratio of 1 : 2, while battery cell B significantly lowered the production of oxygen gas to hydrogen gas to a ratio of 1 : 1. The reason expansion was not observed in battery cells C, D and E during the first 2000 hours of pressure resistance testing is thought to be non-generation of hydrogen gases. This is thought to be caused by the consumption of the voltage flowing in the battery cell in the reaction of the zinc oxide and zinc in the negative electrode, before it can cause moisture decomposition. In addition, battery cell E suffered no expansion whatsoever. Nevertheless, the large amount of zinc oxide reduced the capacity of the battery to below the desired level of one half the electrical capacity of the primary battery. As such, based on the inhibition of hydrogen gas generation and the maintenance of electrical capacity, the volume of zinc oxide added to 100 parts by weight of zinc is best within a range of 10 to 100 parts by weight.

Result of Invention

As clarified by the results contained above, one may produce a highly pressure resistant alkaline manganese secondary battery cell by mixing zinc oxide into the zinc of the active material of the negative electrode, at a volume of of 10 to 100 parts by weight zinc oxide to 100 parts by weight of zinc.

4. Brief Description of Drawing

The Drawing illustrates a cross sectional view of a button shaped sealed alkaline manganese secondary battery cell under the present invention.

1 ... Positive Electrode Case, 2 ... Positive Electrode, 3 ... Positive Electrode Ring, 4 ... Separator, 5 ... Permeated Material, 6 ... Seal Ring, 7 ... Negative Electrode, 8 ... Seal Plate.

Name of Representative: Toshio Nakao, Patent Attorney, and 1 other

Drawing

1 ... Positive Electrode Case
 2 ... Positive Electrode
 3 ... Positive Electrode Ring
 4 ... Separator
 5 ... Permeated Material

- 6 ... Seal Ring
- 7 ... Negative Electrode
- 8 ... Seal Plate

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-88267

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 4/42
10/24

識別記号

庁内整理番号

2117-5H
8424-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 密閉型アルカリマンガン二次電池

⑯ 特 願 昭60-229108

⑰ 出 願 昭60(1985)10月15日

| | | | | |
|---------|------------|-----|---------------|---------------|
| ⑱ 発 明 者 | 近 藤 | 正 嗣 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 今 沢 | 計 博 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 沢 井 | 忠 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 松下電器産業株式会社 | | | 門真市大字門真1006番地 |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 中尾 敏男 | | | 外1名 |

明 細 書

1、発明の名称

密閉型アルカリマンガン二次電池

2、特許請求の範囲

二酸化マンガン²を正極活物質、亜鉛を負極活物質、アルカリ水溶液を電解液とした密閉型二次電池であって、負極活物質²亜鉛中に酸化亜鉛を混入し、その混入量が亜鉛100重量部に対して10～100重量部の範囲であることを特徴とする密閉型アルカリマンガン二次電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は密閉型アルカリマンガン二次電池の改良に関するものである。

従来の技術

現在まで、密閉型アルカリマンガン電池を二次電池として利用する試みがなされてきた。従来までこの種の密閉型二次電池では、定電圧で長時間充電された時、すなわち、いわゆる耐圧試験を行った時に水分解が生じ、正極より酸素ガスが、ま

た負極より水素ガスが発生する。

発明が解決しようとする問題点

このガス発生のために電池に膨張が生じ、著しい時には電池の破裂という大きな問題が発生するため、現在まで広く実用化されるには至っていない。

本発明は、従来の問題点であるガス発生²の約70%を占める水素ガスの発生をおさえることによって、電池の膨張を抑制し、耐圧特性に優れた密閉型アルカリマンガン二次電池を提供するものである。

問題点を解決するための手段

前述の問題点を解決するために本発明は、負極活物質である亜鉛に酸化亜鉛を混入し、その混入量が亜鉛100重量部に対して10～100重量部としたものである。

作用

負極活物質である亜鉛に前記の範囲で酸化亜鉛を混入することにより、過充電時の水素ガス発生を抑制でき、耐圧特性に優れた密閉型アルカリマ

ンガン二次電池を得ることができる。

実施例

以下図により本発明の一実施例を説明する。

図は本発明におけるボタン型アルカリマンガン二次電池の断面図である。本実施例ではサイズとして、直径11.6mm、高さ3.0mmの電池を用いた。

図において1は正極ケース、2は正極、3は正極リング、4はセパレータ、5は電解液含浸材、6は封ロリング、7が本発明の特徴とする負極であり、負極活物質である亜鉛と酸化亜鉛とを混合したものである。8は負極を内部に収容した封口板である。

本発明の電池と従来の電池との比較試験の結果を以下説明する。なお試験は、第1表に示す酸化亜鉛量を混入させた負極で行った。

第 1 表

| 電 池 | A | B | C | D | E |
|---------------------|---|---|----|-----|-----|
| 亜鉛100重量部に対する酸化亜鉛重量部 | 0 | 5 | 10 | 100 | 120 |

第 2 表

| テスト条件 電池 テスト 時間 | | 1.90V・25℃耐圧テスト | | | | | 1.75V・25℃耐圧テスト | | | | |
|--------------------------|--|----------------|-------|-------|---|---|----------------|-------|---|---|---|
| | | A | B | C | D | E | A | B | C | D | E |
| 600時間 | | +0.06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1000時間 | | +0.15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1500時間 | | +0.20 | +0.03 | 0 | 0 | 0 | +0.03 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2000時間 | | +0.25 | +0.07 | 0 | 0 | 0 | +0.05 | +0.05 | 0 | 0 | 0 |
| 2500時間 | | +0.40 | +0.13 | +0.02 | 0 | 0 | +0.05 | +0.05 | 0 | 0 | 0 |

ここで、電池Aは従来の電池である。これらA～Eの電池を用いて、耐圧テストを行い、電池の膨張量をmm単位で表わしたのが第2表である。

(以下 余 白)

第2表より明らかなように、電池の膨張はかかっている電圧に依存するが、一般にこの種の二次電池で必要とされている耐圧テスト1.75V～1.90Vで2000時間の基準で見る時、従来の電池A及び酸化亜鉛混入量が亜鉛100重量部に対して5重量部である電池Bでは2000時間以内で電池膨張がある。これを調査して見ると、電池Aの発生ガスは酸素1に対して水素2であり、電池Bでは酸素1に対して水素1となっており、明らかに水素の発生が減少していた。上記の点より耐圧2000時間で電池C、D、Eで電池膨張が認められない理由は、まだ水素が発生していないためと思われる。このことは、水分解が生じる以前に、負極に混入された酸化亜鉛が亜鉛となる反応が優先的に行われ、そのために電池に流れる電流が消費されたと考えられる。また、電池Eでは電池膨張はなかったが、酸化亜鉛量が多いため電池容量が減少し、主たる要望である一次電池の電気容量の約半分以上という電気容量が得られなかった。従って亜鉛100重量部当りに混入する

酸化亜鉛量は、水素ガス発生抑制ならびに電気容量の確保の点から10～100重量部の範囲が好適である。

発明の効果

以上の結果より明らかなように、負極活物質である亜鉛中に酸化亜鉛を混入し、その混入量が亜鉛100重量部に対して10重量部から100重量部とすることによって耐圧特性に優れたアルカリマンガン二次電池を得ることができる。

4、図面の簡単な説明

図は本発明の実施例におけるボタン型アルカリマンガン二次電池の断面図である。

1……正極ケース、2……正極、3……正極リング、4……セパレータ、5……含浸材、6……封ロリング、7……負極、8……封口板。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

